

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. September 2005 (29.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/090433 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 59/52**,
59/62

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014559

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Dezember 2004 (22.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 008 464.5
19. Februar 2004 (19.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **FISCHERWERKE ARTUR FISCHER GMBH &
CO. KG** [DE/DE]; Weinhalde 14-18, 72178 Waldachtal
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **VOGEL, Martin**
[DE/DE]; Landstrasse 3, 79286 Glottertal (DE). **GRÜN,**
Jürgen [DE/DE]; Im Grün 8, 79268 Bötzingen (DE).
WASMER, Elke [DE/DE]; Am Mühlbach 4, 79312
Emmendingen (DE). **SCHLENK, Christian** [DE/DE];
Lerchenstrasse 6, 79211 Denzlingen (DE). **SCHÄTZLE,**
Joachim [DE/DE]; Oberer Zirkel 63, 79341 Kenzingen
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **FISCHERWERKE ARTUR
FISCHER GMBH & CO. KG**; Weinhalde 14-18, 72178
Waldachtal (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MULTICOMPONENT KIT FOR FASTENING PURPOSES AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: MEHRKOMPONENTENKIT FÜR BEFESTIGUNGSZWECKE UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a multicomponent kit for a curable substance used for fastening purposes. The kit comprises: an epoxy component (a) containing curable epoxies, and; a curing component (b) comprising a Mannich base formulation. The invention also relates to the use of Mannich base formulations and, in particular, of additional additives in curing components for epoxy resins, this Mannich base formulation having specific properties (viscosity, H-equivalents, a content of free phenol derivatives). The inventive multicomponent kits can be used in a broad range of temperatures and make it possible to produce mortar compounds that, after curing, have a particularly high range of tolerance for temperatures and, at low and, in particular, even high temperatures, have especially high bond strengths.

(57) Zusammenfassung: Mehrkomponentenkit für eine härtbare Masse für Befestigungszwecke umfassend eine Epoxidkomponente (a), die härtbare Epoxide beinhaltet, und eine Härterkomponente (b), welche eine Mannichbasenformulierung umfasst, sowie die Verwendung von Mannichbasenformulierungen und insbesondere weiteren Zusätzen in Härterkomponenten für Epoxidharze, wobei die Mannichbasenformulierung bestimmte Eigenschaften (Viskosität, H-Äquivalente, Gehalt an freien Phenolderivaten) aufweist. Die erfindungsgemässen Mehrkomponentenkits erlauben eine Anwendung in einem breiten Temperaturbereich und erlauben die Herstellung von Mörtelmassen, die nach dem Aushärten einen besonders grossen Toleranzbereich für Temperaturen haben und bei tiefen und insbesondere auch bei hohen Temperaturen, besonders hohe Verbundfestigkeiten aufweisen.



WO 2005/090433 A1



DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

Mehrkomponentenkit für Befestigungszwecke und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Mehrkomponentenkit für eine härtbare Masse für Befestigungszwecke umfassend eine Epoxidkomponente (a), die härtbare Epoxide beinhaltet, und eine Härterkomponente (b), welche eine Mannichbasenformulierung umfasst, sowie die Verwendung von Mannichbasenformulierungen und insbesondere weiteren Zusätzen in Härterkomponenten für Epoxidharze.

Härtbare Zwei-Komponenten-Massen auf Epoxidbasis sind grundsätzlich bekannt. Beispielsweise werden sie zur Herstellung von Lacken, von Überzügen, als Formmassen und dergleichen verwendet.

Auch im Bereich des Befestigungswesens, beispielsweise zur Befestigung von Verankerungsmitteln, wie Ankerstangen, sind Zwei-Komponenten-Mörtelmassen auf der Grundlage von Epoxidharzen und Aminhärttern bekannt.

Nachteilig an den bekannten Epoxidharzen ist insbesondere, dass diese nur in einem vergleichsweise engen Temperaturbereich angewendet werden können, da sonst die Härtung nicht ausreichend rasch und vollständig vor sich geht, und auch die Temperaturspanne zur Anwendung der ausgehärteten Massen (Temperatur-Toleranzbereich) geringer ist als beispielsweise bei UP- oder vinylesterbasierten Harzen. Beispielsweise ist bei den Epoxidharzen nach dem Stand der Technik eine Untergrundtemperatur zwischen +5 und +40 °C erforderlich, während bei UP- und Vinylesterharzen auch Temperaturen bis herunter zu – 10 °C noch toleriert werden können, und der Temperatur-Toleranzbereich für die ausgehärteten Produkte liegt zwischen –40 °C und +50 °C, während dies bei Vinylesterprodukten –40 bis +100 °C und bei UP-Produkten –40 bis 80 °C sind. Die DE 100 02 605 stellt hier Zwei-Komponenten-Systeme zur Verfügung, deren Mörtelkomponente sich auf der Verwendung von vernetzenden, funktionelle Epoxygruppen aufweisenden Reaktivverdünnern mit einer Epoxyfunktionalität von mindestens 2 basiert. Doch werden auch hier bei den resultierenden Mörteln ausreichend hohe Lastwerte lediglich im

Bereich von -5 bis $+60$ °C gefunden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, neue Zweikomponenten-Epoxidharze für Befestigungszwecke zur Verfügung zu stellen, die gegenüber den bisher bekannten Epoxidharzen vorteilhafte Eigenschaften aufweisen und insbesondere auch bei tieferen Temperaturen noch verarbeitet werden und vor allem einen vergrößerten Temperatur-Toleranzbereich vor allem auch bei höheren Temperaturen, wie sie beispielsweise an Gebäudeflächen bei Sonneneinstrahlung auftreten können, nach dem Aushärten aufweisen.

Überraschend wurde nun gefunden, dass dieses Ziel erreicht werden kann durch die Verwendung von speziellen Mannichbasenformulierungen als Aminhärter, wobei diese Mannichbasenformulierungen ganz bestimmte Eigenschaften haben.

Die Erfindung betrifft ein Mehrkomponentenkit, wie eingangs beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass die Mannichbasenformulierung H-Äquivalente im Bereich von 40 bis 80, eine Viskosität im Bereich von 500 bis 2700 mPas und einen Gehalt an freien Phenolderivaten von 20 Gew.-% oder weniger aufweist.

Gegenüber bisher eingesetzten Mannichbasenformulierungen aus dem Stand der Technik, die durch Abweichen in mindestens einem, vorzugsweise zwei, insbesondere allen der genannten Parameter nicht unter diese Definition fallen, weisen die erfindungsgemäß herstellbaren Mehr-Komponenten-Mörtel eine deutlich höhere Verbundspannung nach dem Aushärten auch bei höheren Temperaturen, wie bei 80 °C, auf, so dass sie auch bei dieser Temperatur noch verwendbar sind. Darüber hinaus weisen sie auch bei Aushärten bei -5 °C in der Regel bessere, mindestens jedoch gleich gute Verbundspannungen auf im Vergleich mit Mörteln, die unter Verwendung von bisher eingesetzten Mannichbasenformulierungen aus dem Stand der Technik hergestellt werden.

Die Messung der Viskositäten wird dabei mit einem Brookfield Rotationsviskosimeter mit Spindel 3 bei 23 °C durchgeführt bei 10 bis 50, vorzugsweise 10 U/min.

Anstelle des Begriffs „härtbare Masse“ wird nachstehend auch teilweise der Begriff „Mörtel“ verwendet.

Unter einem Mehrkomponentenkit ist insbesondere ein Zweikomponentenkit (vorzugsweise ein Zweikomponentenkit mit den Komponenten (a) und (b)), vorzugsweise eine Zwei- oder ferner Mehrkammervorrichtung, zu verstehen, worin die miteinander reaktionsfähigen Komponenten (a) und (b) so enthalten sind, dass sie während der Lagerung nicht miteinander reagieren können, vorzugsweise so, dass sie vor der Anwendung nicht miteinander in Berührung kommen. Besonders geeignet sind Patronen, beispielsweise aus Kunststoff, Keramik oder insbesondere Glas, in denen die Komponenten durch (beispielsweise bei Eintreiben eines Verankerungsmittels in eine Aussparung, wie ein Bohrloch) zerstörbare Abgrenzungswände voneinander getrennt angeordnet sind, beispielsweise als ineinander verschachtelte Patronen, wie Ampullen; Folienbeutel mit zwei oder mehr Kammern, oder Behältnisse wie Eimer oder Wannen mit mehreren Kammern oder Sets (z.B. Gebinde) von zwei oder mehr derartigen Behältnissen, wobei zwei oder mehr Komponenten der jeweiligen härtbaren Masse, insbesondere zwei Komponenten (a) und (b) wie oben und unten definiert, jeweils räumlich voneinander getrennt als Kit oder Set vorliegen, bei denen der Inhalt nach Vermischen oder unter Vermischen auf die Anwendungsstelle (insbesondere mittels Geräten zum Auftragen wie Spachteln oder Pinseln oder eines Statikmischers), beispielsweise eine Fläche zum Befestigen von Fasern, Gelegen, Geweben, Composites oder dergleichen, oder in eine Aussparung, wie ein Bohrloch, insbesondere zum Befestigen von Verankerungsmitteln wie Ankerstangen oder dergleichen, verbracht wird; sowie Mehr- oder insbesondere Zweikomponentenkartuschen, in deren Kammern die mehreren oder vorzugsweise zwei Komponenten (insbesondere (a) und (b)) für eine härtbare Masse für Befestigungszwecke mit oben und nachstehend genannten Zusammensetzungen zur Aufbewahrung vor der Nutzung enthalten sind, wobei vorzugsweise auch ein Statikmischer zum entsprechenden Kit gehört. In den Fällen der Folienbeutel und der Mehrkomponentenkartuschen kann auch eine Vorrichtung zum Entleeren zum Mehrkomponentenkit gehören, doch kann diese vorzugsweise auch (beispielsweise zur mehrfachen Verwendung) unabhängig vom Kit sein.

Nachfolgend bedeuten Anteils- oder Gehaltsangaben in Prozent jeweils Gewichtsprozent, soweit nicht anders angegeben.

Als vorteilhaft hat sich erwiesen, wenn in einem erfindungsgemäßen Mehrkomponentenkit die Mannichbasenformulierung, für sich betrachtet, einen Gehalt

an freien Aminen von 35 % oder mehr hat. Freie Amine heißt monomere (oder allgemeiner nicht als Mannichbasen verarbeitete, die auch noch übrige Aminogruppen enthalten könnten) Amine, beispielsweise wie unten als Polyamine definiert, wie insbesondere m-Xylylendiamin.

Beispielsweise ist ein Mehr-, insbesondere Zweikomponentenkit, wie vor- und insbesondere nachstehend beschrieben, eine mögliche bevorzugte Ausführungsform, worin, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mannichbasenformulierung, die darin beinhalteten Mannichbasen einen Anteil von 10 bis 55, vorzugsweise von 15 bis 25 % haben.

Bei Mehrkomponentenkits, wie vor- oder nachstehend beschrieben, die Flexibilisatoren (härtungsunterstützende Komponenten) wie Benzylalkohol beinhalten, hat es sich als günstig erwiesen, wenn der Gehalt an diesen Substanzen in der Mannichbasenformulierung bei 20 % oder weniger liegt, beispielsweise zwischen 0,5 und 20 % bezogen auf das Gewicht der Mannichbasenformulierung selbst.

Die für die erfindungsgemäßen Mehrkomponentenkits verwendeten Mannichbasenformulierungen werden vorteilhaft hergestellt, indem zunächst die Mannichbase durch die Reaktion von (i) Phenolderivaten, worunter vorzugsweise aromatische Di- oder Polyole, insbesondere Bisphenole, wie insbesondere Bisphenol F oder vor allem Bisphenol A, zu verstehen sind, mit (ii) Polyaminen, vorzugsweise monomeren aliphatischen, aromatischen oder in erster Linie araliphatischen Diaminen, wie insbesondere Xylylendiaminen, vor allem m-Xylylendiamin (1,3-Bis(aminomethyl)benzol); aliphatischen Polyaminen, beispielsweise C₁-C₁₀-Alkanndi- oder -polyaminen, z.B. 1,2-Diaminoethan, Trimethylhexan-1,6-diamin, Diethylentriamin oder Triethylenamin; cycloaliphatischen Aminen, wie 1,2-Diaminocyclohexan oder Bis(aminomethyl)tricyclodecan oder Bis(4-aminocyclohexyl)methan, oder Aminaddukte; oder Gemischen von 2 oder mehr davon; insbesondere Gemischen eines oder mehrerer araliphatischer Diamine, vor allem m-Xylylendiamin, mit einem oder mehreren anderen Polyaminen, oder vor allem ein oder mehrere araliphatische Diamine, insbesondere m-Xylylendiamin selbst; (wobei die Phenolderivate und die Polyamine vorteilhaft bei erhöhter Temperatur zunächst vorgemischt werden, beispielsweise oberhalb der Schmelztemperatur der entsprechenden Mischung, z.B. bei ca. 80 bis 150 °C), und (iii) Aldehyden, vor allem aliphatischen Aldehyden, wie insbesondere Formaldehyd (wobei

dieser Begriff auch Vorläufer wie Trioxan oder Paraformaldehyd einschließen kann), hergestellt wird, wobei die Aldehyde vorteilhaft als wässrige Lösung (insbesondere bei erhöhter Temperatur, wie bei 50 bis 90 °C) zu- und umgesetzt wird (insbesondere unter Zugabe zu einem wie vorstehend erhältlichen Gemisch aus Phenolderivaten und Polyaminen), und anschließend zur Herstellung der Mannichbasen das Reaktionsgemisch weiter (zur Verschiebung des chemischen Gleichgewichts durch Entfernung von Wasser vorteilhaft unter (üblicherweise technischem) Vakuum) erwärmt wird, vorzugsweise auf Temperaturen zwischen 70 und 150, wie auf 90 bis 120 °C); und abschließend zur Herstellung einer Mannichbasenformulierung für ein erfindungsgemäßes Zweikomponentenkit die Mannichbase, falls dies nicht erst später bei der Zusammenstellung der Komponente (b) erfolgt, mit weiterem freiem Polyamin (freies Amin) und gewünschtenfalls einem inerten Verdünnungsmittel, beispielsweise einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, beispielsweise einem Kohlenwasserstoffgemisch oder einem Alkohol, insbesondere Benzylalkohol, auf die gewünschte Verdünnung einstellt, wobei dies auch ganz oder teilweise erst durch Zufügung zu den übrigen Bestandteilen der Komponente (b) erfolgen kann, so dass erst dann alle Bestandteile der jeweiligen Mannichbasenformulierung in einer Masse vorliegen. Die vorstehenden bevorzugten Definitionen von Phenolderivaten, Polyphenolen und Aldehyden können auch an anderen Stellen der vorliegenden Beschreibung eingefügt werden, wo diese Begriffe vorkommen, um bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung zu präzisieren. Umgekehrt werden die Reaktanden und inerte Verdünnungsmittel vorzugsweise in solchen Mengen angewendet, dass die vor- und nachstehend als bevorzugt genannten Mengenverhältnisse erzielt werden.

Vorteilhaft liegt zur Herstellung der Mannichbase das molare Verhältnis (vor der nachfolgenden Zugabe weiteren freien Polyamins und gegebenenfalls Lösungsmittels) der Komponenten Phenolderivat zu Polyamin bei 1 zu 20 bis 20 zu 1, insbesondere 1 zu 5 bis 5 zu 1, und das der Komponenten Polyamin zu Formaldehyd bei 10 zu 1 bis 1 zu 10, insbesondere bei 2 zu 1 bis 1 zu 2, besonders vorteilhaft bei 1 zu 1.

Die Erfindung betrifft daher in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ein Mehrkomponentenkit wie oben oder unten genannt, dadurch gekennzeichnet, dass die für die Mannichbasenformulierung verwendete Mannichbase aus Phenolderivaten, vorzugsweise Bisphenolen, insbesondere Bisphenol A; Polyaminen, vorzugsweise araliphatischen Diaminen, insbesondere m-Xylylendiamin, aliphatischen Aminen

und/oder cycloaliphatischen Aminen, und Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, erhältlich ist, vorzugsweise unter den vorstehenden, beispielsweise unter den in Beispiel 2 genannten Bedingungen und mit den jeweils dort genannten, insbesondere bevorzugten, Reagentien.

Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn die für ein Mehrkomponentenkit, wie oben und nachfolgend beschrieben, verwendete Mannichbase unter Abreaktion der Phenolderivate von bis auf 20, vorzugsweise 15 Gew.-% der Phenolderivate, oder weniger hergestellt ist.

Dies gilt auch, wenn für ein Mehrkomponentenkit wie vor- und nachstehend definiert bei der Herstellung der Mannichbasen ein araliphatisches Diamin, insbesondere m-Xylylendiamin, ein aliphatisches oder ein cycloaliphatisches Diamin, oder Kombinationen von zwei oder mehr davon, verwendet werden.

Besonders bevorzugt ist auch ein Mehrkomponentenkit wie vor- und nachstehend beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass die Mannichbasenformulierung H-Äquivalente im Bereich von 45 bis 75, eine Viskosität im Bereich von 1000 bis 2000 mPa's, und einen Gehalt an freien Phenolderivaten von 20 Gew.-% oder weniger hat.

In dem Mehrkomponentenkit, insbesondere Zweikomponentenkit, wie vor- und nachstehend beschrieben, liegt in einer günstigen Ausführungsform der Erfindung das Gewichtsverhältnis der Komponenten (a) zu (b) bei 10 zu 1 oder weniger, insbesondere 5 zu 1 oder weniger, vorzugsweise bei 3 zu 1 oder weniger liegt, wobei vorteilhaft jeweils die Untergrenze bei 1 zu 2 liegt.

Überraschend wurde zusätzlich gefunden, dass durch Zugabe einer tertiären Aminoverbindung, insbesondere eines tert.-Aminophenols (welches vorzugsweise Komponente (b) zugesetzt ist), insbesondere eines 2,4,6-Tris(di-C₁-C₆-alkylamino)phenols, vorzugsweise von 2,4,6-Tris(dimethylamino)phenol, vorzugsweise in einem Anteil von bis zu 30 Gewichtsprozent, beispielsweise in einer möglichen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung von 0,01 bis 20 %, bezogen auf die härtbaren Komponenten in (a) (Epoxidharze und ggf. Reaktivverdünner), die Glasumwandlungstemperatur (Temperatur, oberhalb derer das feste, glasartige in ein

weicherer, gummiartiges Material übergeht), die ein Maß für die Verwendbarkeit der ausgehärteten Mörtel bei hohen Temperaturen darstellt, weiter erhöht und somit die Einsatzfähigkeit auch bei hohen Temperaturen weiter gesteigert werden kann, so dass erfindungsgemäße Mehrkomponentenkits mit einem derartigen Zusatz ein weiterer sehr bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind.

In Komponente (a) beinhaltet härtbare Epoxidharze sind vorzugsweise Polyglycidylether von mindestens einem mehrwertigen Alkohol oder Phenol, wie Novolak, Bisphenol F oder insbesondere Bisphenol A, oder Gemische solcher Epoxide. Die Epoxidharze haben ein Epoxidäquivalent von 120 bis 2000, vorzugsweise 150 bis 400. Der Anteil an der Epoxidkomponente (a) beträgt >0 bis 100 %, vorzugsweise 10 bis 60 %

Neben den bisher genannten Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Mehrkomponentenkits, wie vor- und nachstehend erwähnt, noch weitere übliche Zusätze beinhalten (wobei dem Fachmann bekannt ist, inwieweit solche Bestandteile mit den in Komponenten eines erfindungsgemäßen Mehrkomponentenkits, wie insbesondere eines Zweikomponentenkits mit den Komponenten (a) und (b), nicht vor der Mischung bei der Anwendung in Berührung kommen dürfen).

Hierzu zählen insbesondere eine oder mehrere Zusätze ausgewählt aus Reaktivverdünnern, Weichmachern, Stabilisatoren, Antioxidantien, Härtungskatalysatoren, Rheologiehilfsmitteln, Thixotropiermitteln, Steuerungsmitteln für die Reaktionsgeschwindigkeit, Netzmitteln, färbenden Zusätzen und Füllstoffen oder ferner weiteren Additiven.

Als Reaktivverdünner (die nicht in einer Härterkomponente vorliegen sollten, also vorzugsweise (bei einem Zweikomponentensystem nur) in Komponente (a) mit beinhaltet sind), finden Glycidylether von aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Mono- oder insbesondere Polyalkoholen Verwendung, wie Monoglycidylether, z.B. o-Kresylglycidylether, und/oder insbesondere Glycidylether mit einer Epoxy-Funktionalität von mindestens 2, wie 1,4-Butandiolglycidylether, Cyclohexandimethanoldiglycidylether, Hexandiolglycidylether und/oder insbesondere Tri- oder höhere Glycidylether, z.B. Glycerintriglycidylether, Pentaerythritetraglycidylether oder Trimethylolpropantriglycidylether, oder ferner

Mischungen von zwei oder mehr dieser Reaktivverdünner, Verwendung, vorzugsweise Triglycidylether. Die Reaktivverdünner liegen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Epoxidkomponente (a), vorzugsweise in Mengen von 0 bis 60 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 20 Gew.-%, vor.

Als Füllstoffe finden übliche Füllstoffe, insbesondere Zemente, Kreiden, Quarzmehl oder dergleichen, die als Pulver, in körniger Form oder in Form von Formkörpern zugesetzt sein können, Verwendung, oder andere, wie beispielsweise in WO 02/079341 und WO 02/079293 genannt (die hier diesbezüglich durch Bezugnahme aufgenommen werden), oder Gemische davon. Die Füllstoffe können in einer oder mehr Komponenten eines erfindungsgemäßen Mehrkomponentenkits, beispielsweise einer oder beiden Komponenten (a) und (b) eines entsprechenden Zweikomponentenkits, vorliegen; der Anteil, bezogen auf das Gesamtgewicht der härtbaren Masse, beträgt vorzugsweise 0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 55 Gew.-%.

Als weitere Zusätze können Weichmacher, nicht reaktive Verdünnungsmittel oder Flexibilisatoren, Stabilisatoren, Härtungskatalysatoren, Rheologiehilfsmittel, Thixotropiermittel, Steuerungsmittel für die Reaktionsgeschwindigkeit, Netzmittel, färbende Zusätze, wie Farbstoffe oder insbesondere Pigmente, beispielsweise zum unterschiedlichen Anfärben der Komponenten zur besseren Kontrolle von deren Durchmischung, oder Additive, oder dergleichen, oder Gemische von zwei oder mehr davon, beinhaltet sein. Derartige weitere Zusätze können vorzugsweise insgesamt, bezogen auf die gesamte härtbare Masse, in Gewichtsanteilen von insgesamt 0 bis 30 % vorliegen.

Die Erfindung betrifft in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform die Verwendung einer Mannichbasenformulierung, die Mannichbasen H-Äquivalente im Bereich von 40 bis 80, eine Viskosität im Bereich von 500 bis 2700 mPas und einen Gehalt an freien Phenolderivaten von 20 Gew.-% oder weniger hat, zur Herstellung von Härtern für Epoxidharze mit vergrößertem Verarbeitungstemperaturbereich und zur Erhöhung der Verbundspannung im ausgehärteten Zustand auch bei hohen Temperaturen, beispielsweise bei 70 bis 80 °C. Bevorzugt ist die Verwendung oben genannter (insbesondere wie vorstehend weiter als bevorzugt beschriebenen) Mannichbasenformulierungen in einem oben und unten als bevorzugt gekennzeichneten Mehrkomponentenkit (wobei die entsprechende Mannichbasenformulierung auch erst

durch Mischung einzelner oder mehrerer ihrer Komponenten (Mannichbase(n), freie(s) Polyamin(e), Flexibilisator(en)) mit eventuellen weiteren Bestandteilen der Härterkomponente (b) vervollständigt werden kann, also in freier Form gar nicht existiert).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung einer tertiären Aminoverbindung, vorteilhaft eines tert-Aminophenols (welches vorzugsweise Komponente (b) zugesetzt ist), insbesondere eines 2,4,6-Tris(di-C₁-C₆-alkylamino)phenols, vorzugsweise von 2,4,6-Tris(dimethylamino)phenol, in (insbesondere erfindungsgemäß verwendete Mannichbasenformulierungen beinhaltenden) Härterkomponenten (b) als Bestandteil von (insbesondere Mehr-, wie Zweikomponenten-) Epoxidmörteln.

Die Verbundspannung wird ermittelt durch Auszugsversuche von Ankerstangen M12 aus Beton mit einer Setztiefe von 95 mm.

Der zulässige Temperaturbereich für das ausgehärtete Produkt wird ebenfalls durch Auszugsversuch bestimmt.

Die Messung der Glasumwandlungstemperatur erfolgt mittels DSC in Anlehnung an ISO 3146 an Proben, die 24 h ausgehärtet und 30 min bei 80 °C getempert werden.

Die Erfindung betrifft in weiteren zweckmäßigen Ausführungsformen auch die Verwendung von erfindungsgemäßen Mehr-, insbesondere Zweikomponentenkits zur Befestigung von Fasern, Gelegen, Geweben oder Composites, insbesondere aus hochmoduligen Fasern, vorzugsweise aus Kohlefasern, insbesondere zur Verstärkung von Bauwerken, beispielsweise von Wänden oder Decken oder Böden; oder ferner zur Befestigung von Bauteilen, wie Platten oder Blöcken, z.B. aus Stein, Glas oder Kunststoff, an Bauten oder Bauteilen; jedoch insbesondere zur Befestigung von Verankerungsmitteln, wie Ankerstangen, Bolzen oder dergleichen in Aussparungen, wie Bohrlöchern, wobei man die Komponenten des Mehrkomponentenkits nach vorherigem Mischen und/oder unter Mischen (beispielsweise mittels eines Statikmischers oder durch Zerstören einer Patrone oder eines Folienbeutels oder durch Mischen von Komponenten aus mehrkammerigen Eimern oder Sets von Eimern) und auf die Oberfläche oder im Falle von Verankerungsmitteln in Aussparungen, wie Bohrlöcher, eines Substrates verbringt.

Beispiele: Die nachfolgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung, ohne ihren Umfang einzuschränken:

Beispiel 1: Mit erfindungsgemäß zu verwendenden Mannichbasen und als Vergleichsversuche mit bekannten Mannichbasen erhaltene Mörtel:

a) Entsprechend der Zusammensetzung der nachfolgend genannten Komponenten werden durch Mischen Mörtel hergestellt und dann wie oben beschrieben die jeweils nach Härten resultierenden Verbundspannungen ermittelt (Angaben der „Teile“ sind Angaben der Gewichtsanteile bezogen auf die Mischung ohne Mannichbasenhärter):

Epoxidkomponente (A):

- a) 100 Teile Standard-Epoxidharz auf Basis von Bisphenol-A/F mit einem Epoxidäquivalent von 169 bis 181 (D.E.R. 351 der Firma The Dow Chemical Company, Schwalbach, Deutschland)
- b) 20 Teile eines Reaktivverdünners mit einem Epoxidäquivalent von 140 bis 150 (R 12 der Firma UPPC AG, Mietingen-Baltringen, Deutschland)
- c) 90 Teile Dyckerhoff Portlandzement CEM I.

Härterkomponente (B):

- a) Mannichbasenformulierung wie in der nachfolgenden Tabelle angegeben als Härter.

Die Mischungsstöchiometrie ist durch die Epoxid-Äquivalentwerte und die H-Äquivalente rechnerisch festgelegt.

Als Maß für die Hochtemperaturstabilität der ausgehärteten Mörtel von ausgehärteten Mörteln mit oder ohne die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Zusätzen an TDAP wird die Glasübergangstemperatur in °C verwendet.

Tabelle:

Verbundspannungen bei Verwendung unterschiedlicher Mannichbasenformulierungen

Mannichbasen-	Gehalt an	H-Äquivalent	Viskosität	Verbundspan-	Verbundspan-
---------------	-----------	--------------	------------	--------------	--------------

formulierung als Härterkom- ponente	freien Phenolderi- vaten [Gew.- %]		[mPa · s]	nung [N/mm ²] bei -5 °C Aushärtung 96h bei -5 °C	nung [N/mm ²] bei 80 °C (Aushärtung 12h bei 20 °C)
nach Beispiel 2 (erfindungs- gemäß)*	15	52	1800	30	21
Epicure 197	30-40	75	250-350	30	5
Aradur 2992	n.g.	55	25-30	29	6
Rütadur H91	n.g.	53,5	800-900	9	9
Epicure 3282	25	38	5500-6500	12	15

*) Gehalt an freiem Amin 40-50 %.

n.g. = nicht gemessen

Epikure 197 und Epicure 3282 sind Warenzeichen der Resolution Performance Products, llc., Resolution Europe B.V., AN Hoogvliet Rt, Niederlande;

Aradur 2992 ist ein Warenzeichen der Fa. Huntsman, Everberg, Belgien (früher Vantico AG, Basel, Schweiz);

Rütadur H91 ist ein Warenzeichen der Bakelite AG, Iserlohn, Deutschland, Gehalt an freiem Amin < 25 %.

Die Messung der Viskosität erfolgt bei 23 °C mit einem Brookfield Rotationsviskosimeter Spindel 3, 10 U/min.

Aus der Tabelle geht hervor, dass die erfindungsgemäß zugesetzten Mannichbasenformulierungen bewirken, dass die Mörtel besonders hohe Temperaturen nach Aushärtung ertragen können, ohne dass die Verbundspannung nachlässt, und in einem Fall eine vergleichbare, sonst eine bessere Verbundspannung bei Anwendung bei niedrigen Temperaturen als die Vergleichsmörtel ergeben.

b) Unter Verwendung ansonsten der selben Verhältnisse von Komponenten wie vorstehend unter a) angegeben und der in der Tabelle als erfinderisch angegebenen Mannichbasenformulierung wird nachfolgend die Glasumwandlungstemperatur bei

Zugabe unterschiedlicher Mengen von 2,4,6-tris(Dimethylamino)phenol (Air Products Nederland B.V., Utrecht, Niederlande), nachfolgend TDAP, zur Mannichbasenformulierung bei verschiedenen TDAP-Gehalten (angegeben in Gew.-% bezogen auf die härtbaren Substanzen in Komponente (A)) ermittelt.

Tabelle:

Glasumwandlungstemperaturen bei unterschiedlichen TDAP-Gehalten

Ausgang von härtbarer Masse mit Mannichbasenformulierung nach Beispiel 2 (erfindungsgemäß): Gehalt an TDAP [Gew.-%]	Glasübergangstemperatur [° C]
0	77
1,5	88
5	97
10	103

Es zeigt sich, dass der Zusatz von TDAP zu einer deutlichen Erhöhung der Glastemperatur führt, so dass Zusammensetzungen mit TDAP eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darstellen.

Beispiel 2: Herstellung einer erfindungsgemäß zu verwendenden Mannichbase

400 Gewichtsteile Diphenylolpropan (Bisphenol A) werden geschmolzen vorgelegt und 240 Teile m-Xylylendiamin (MXDA) untergerührt. Die Mischung wird auf ca. 80 °C abgekühlt, und es werden 145 Teile Formaldehyd 36%ig unter Rühren zugegeben. Unter kontinuierlicher Verringerung des Drucks bei gleichzeitiger Erwärmung auf maximal 110 °C wird das Wasser abdestilliert. Die so erhaltene Mannichbase wird mit weiterem m-Xylylendiamin sowie gegebenenfalls Benzylalkohol auf eine erfindungsgemäße Mannichbasenformulierung verdünnt, beispielsweise zu einer Zubereitung mit ungefähr 50 Gew.-% MXDA, ungefähr 15 Gew.-% freier Phenolkomponente und ca. 10 Gew.-% Benzylalkohol. Charakteristika der Zusammensetzung lassen sich auch der ersten Tabelle in Beispiel 1 entnehmen.

Patentansprüche

1. Mehrkomponentenkit für eine härtbare Masse für Befestigungszwecke umfassend eine Epoxidharzkomponente (a); die härtbare Epoxide beinhaltet, und eine Härterkomponente (b), welche eine Mannichbasenformulierung umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die Mannichbasenformulierung H-Äquivalente im Bereich von 40 bis 80, eine Viskosität im Bereich von 500 bis 2700 mPas und einen Gehalt an freien Phenolderivaten von 20 Gew.-% oder weniger hat.
2. Mehrkomponentenkit nach Anspruch 1, insbesondere Zweikomponentenkit, dadurch gekennzeichnet, dass die Mannichbasenformulierung einen Gehalt an freien Aminen von 35 Gew.-% oder mehr hat.
3. Mehrkomponentenkit nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mannichbasen in der Mannichbasenformulierung einen Anteil von 10 bis 55, vorzugsweise von 15 bis 25 Gew.-% haben.
4. Mehrkomponentenkit nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der Mannichbasenformulierung ein Anteil an Flexibilisatoren, insbesondere Benzylalkohol, von 20 Gew.-% oder weniger vorliegt.
5. Mehrkomponentenkit nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Mannichbasen in der Mannichbasenformulierung unter Abreaktion der Phenolderivate von bis auf 20, vorzugsweise 15 Gew.-% der Phenolderivate oder weniger hergestellt sind.
6. Mehrkomponentenkit nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mannichbasen der Mannichbasenformulierungen aus Phenolderivaten, vorzugsweise Bisphenolen, insbesondere Bisphenol A;

Polyaminen, vorzugsweise araliphatischen Diaminen, insbesondere m-Xylylendiamin, aliphatischen Aminen und/oder cycloaliphatischen Aminen; und Formaldehyd erhältlich sind.

7. Mehrkomponentenkit nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung der Mannichbasen meta-Xylylendiamin, ferner ein aliphatisches oder ein cycloaliphatisches Diamin, oder Kombinationen von zwei oder mehr davon, verwendet werden.
8. Mehrkomponentenkit nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Mannichbasenformulierung H-Äquivalente im Bereich von 45 bis 75, eine Viskosität im Bereich von 1000 bis 2000 mPa's und einen Gehalt an freien Phenolderivaten von 20 Gew.-% oder weniger hat.
9. Mehrkomponentenkit, insbesondere Zweikomponentenkit, nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Komponenten (a) zu (b) bei 10 zu 1 oder weniger, insbesondere 5 zu 1 oder weniger, vorzugsweise bei 3 zu 1 oder weniger, wobei vorteilhaft jeweils die Untergrenze bei 1 zu 1 liegt.
10. Mehrkomponentenkit nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass er in Komponente (b) zusätzlich eine tertiäre Aminoverbindung, vorzugsweise ein tert-Aminophenol, insbesondere ein 2,4,6-Tris(di-C₁-C₆-alkylamino)phenol, vorzugsweise 2,4,6-Tris(dimethylamino)phenol, beinhaltet.
11. Verwendung eines Mehrkomponentenkits nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Befestigung von Verankerungselementen, dadurch gekennzeichnet, dass man dessen Komponenten mischt und in Oberflächenvertiefungen eines Substrates einbringt.
12. Verwendung eines Mehrkomponentenkits nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Befestigung von Fasern, Gelegen, Geweben oder Composites zur Verstärkung von Bauwerken.

13. Verwendung einer Mannichbasenformulierung, die Mannichbasen H-Äquivalente im Bereich von 40 bis 80, eine Viskosität im Bereich von 500 bis 2700 mPas und einen Gehalt an freien Phenolderivaten von 20 Gew.-% oder weniger hat, zur Herstellung von Härtern für Epoxidharze mit vergrößertem Verarbeitungstemperaturbereich und zur Erhöhung der Verbundspannung im ausgehärteten Zustand auch bei hohen Temperaturen, wobei die entsprechende Mannichbasenformulierung auch erst nach Mischung einzelner oder mehrerer ihrer Komponenten mit weiteren Bestandteilen der Härterkomponente (b) vervollständigt sein kann.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/014559

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G59/52 C08G59/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	EP 0 601 668 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ) 15 June 1994 (1994-06-15) page 2, line 41 - line 54 page 3, line 46 - page 4, line 19 page 5, line 10 - line 17; claims 1,8,9	1-7
A	EP 0 003 479 A (SCHERING) 22 August 1979 (1979-08-22) page 1, line 15 - page 2, line 30 page 9, line 20 - page 12, line 10; claim 1; example 10	1
A	US 5 578 685 A (NEUMANN ET AL) 26 November 1996 (1996-11-26) column 1, line 32 - column 2, line 42 column 6, line 16 - line 54; claim 1; examples 1-3	1
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 September 2005

Date of mailing of the international search report

13/09/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/014559

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE 31 24 232 A (HOECHST) 17 February 1983 (1983-02-17) page 4, line 4 - page 6, line 20; claim 1; examples</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/014559

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0601668	A	15-06-1994	EP 0601668 A2	15-06-1994
			DE 69309002 D1	24-04-1997
			DE 69309002 T2	19-06-1997
			DK 601668 T3	07-04-1997
			ES 2099372 T3	16-05-1997
			FI 935469 A	10-06-1994
			NO 934450 A	10-06-1994
EP 0003479	A	22-08-1979	DE 2805853 A1	16-08-1979
			DE 2823682 A1	06-12-1979
			AT 379606 B	10-02-1986
			AT 98379 A	15-06-1985
			DE 2861106 D1	03-12-1981
			DK 8979 A ,B,	12-08-1979
			EP 0003479 A1	22-08-1979
			IE 47829 B1	27-06-1984
			US 4269742 A	26-05-1981
US 5578685	A	26-11-1996	DE 4331052 A1	16-03-1995
			AT 198483 T	15-01-2001
			CA 2131756 A1	14-03-1995
			DE 59409625 D1	08-02-2001
			EP 0645408 A1	29-03-1995
			JP 7149877 A	13-06-1995
			US 5576108 A	19-11-1996
DE 3124232	A	17-02-1983	DE 3023464 A1	04-02-1982
			DE 3124232 A1	17-02-1983
			AT 12510 T	15-04-1985
			DE 3169661 D1	09-05-1985
			EP 0042617 A1	30-12-1981
			JP 1183757 C	27-12-1983
			JP 57044621 A	13-03-1982
			JP 58017776 B	09-04-1983
			US 4399268 A	16-08-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/014559

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G59/52 C08G59/62

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr
A	EP 0 601 668 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ) 15. Juni 1994 (1994-06-15) Seite 2, Zeile 41 - Zeile 54 Seite 3, Zeile 46 - Seite 4, Zeile 19 Seite 5, Zeile 10 - Zeile 17; Ansprüche 1,8,9	1-7
A	EP 0 003 479 A (SCHERING) 22. August 1979 (1979-08-22) Seite 1, Zeile 15 - Seite 2, Zeile 30 Seite 9, Zeile 20 - Seite 12, Zeile 10; Anspruch 1; Beispiel 10 ----- -/-	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. September 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/09/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014559

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 5 578 685 A (NEUMANN ET AL) 26. November 1996 (1996-11-26) Spalte 1, Zeile 32 - Spalte 2, Zeile 42 Spalte 6, Zeile 16 - Zeile 54; Anspruch 1; Beispiele 1-3</p> <p>-----</p>	1
A	<p>DE 31 24 232 A (HOECHST) 17. Februar 1983 (1983-02-17) Seite 4, Zeile 4 - Seite 6, Zeile 20; Anspruch 1; Beispiele</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014559

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0601668	A	15-06-1994	EP	0601668 A2	15-06-1994
			DE	69309002 D1	24-04-1997
			DE	69309002 T2	19-06-1997
			DK	601668 T3	07-04-1997
			ES	2099372 T3	16-05-1997
			FI	935469 A	10-06-1994
			NO	934450 A	10-06-1994
EP 0003479	A	22-08-1979	DE	2805853 A1	16-08-1979
			DE	2823682 A1	06-12-1979
			AT	379606 B	10-02-1986
			AT	98379 A	15-06-1985
			DE	2861106 D1	03-12-1981
			DK	8979 A ,B,	12-08-1979
			EP	0003479 A1	22-08-1979
			IE	47829 B1	27-06-1984
			US	4269742 A	26-05-1981
US 5578685	A	26-11-1996	DE	4331052 A1	16-03-1995
			AT	198483 T	15-01-2001
			CA	2131756 A1	14-03-1995
			DE	59409625 D1	08-02-2001
			EP	0645408 A1	29-03-1995
			JP	7149877 A	13-06-1995
			US	5576108 A	19-11-1996
DE 3124232	A	17-02-1983	DE	3023464 A1	04-02-1982
			DE	3124232 A1	17-02-1983
			AT	12510 T	15-04-1985
			DE	3169661 D1	09-05-1985
			EP	0042617 A1	30-12-1981
			JP	1183757 C	27-12-1983
			JP	57044621 A	13-03-1982
			JP	58017776 B	09-04-1983
			US	4399268 A	16-08-1983